

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



US6284925

Title

Desc

Claims

esp@cenet**Use of ferrocenyl ligands for catalytic, enantioselective hydrogenation**

Patent Number: ☐ US6284925

Publication date: 2001-09-04

Inventor(s): DRAUZ KARLHEINZ (DE); KLEMENT INGO (DE); KNOCHEL PAUL (DE); ALMENA PEREA JUAN JOSE (DE)

Applicant(s): DEGUSSA (US)

Requested Patent: ☐ DE 19921924

Application Number: US19990335894 19990618

Priority Number (s): DE19981027311 19980619; DE19991021924 19990512

IPC Classification: C07B53/00; C07C227/32

EC Classification: C07B53/00, C07C51/36, C07C67/303, C07C67/31

Equivalents: ☐ EP0867015, A3, ☐ JP2000143684

Abstract

The use of the ligands and complexes of general formula I and II for catalytic, enantioselective hydrogenation

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 21 924 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 B 53/00
C 07 F 17/02
B 01 J 31/24

②① Aktenzeichen: 199 21 924.9
②② Anmeldetag: 12. 5. 99
④③ Offenlegungstag: 23. 12. 99

DE 199 21 924 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
198 27 311. 8 19. 06. 98
⑦① Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

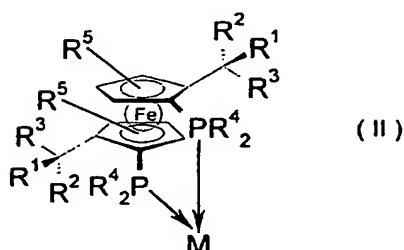
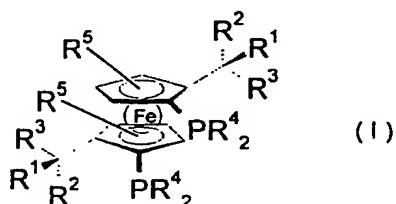
⑦② Erfinder:
Knochel, Paul, Prof., 35037 Marburg, DE; Almena
Perea, Juan José, Dr., 35039 Marburg, DE; Drauz,
Karlheinz, Prof., 63579 Freigericht, DE; Klement,
Ingo, Dr., 35415 Pohlheim, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
Tetrahydron: Asymmetrie 10(1999), S. 375-384;
Chem. Abstr. 130, Nr. 38498;
Tetrahydron: Asymmetrie 9(1998), S. 1143-1165;
J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1989), 195-496;
J. Am. Chem. Soc.(1994), 4062-4066;
Tetrahydron Lett. 29(1988), 5969-5972;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

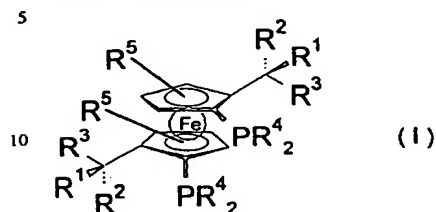
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verwendung von Ferrocenylliganden zur katalytischen enantioselektiven Hydrierung
⑤⑦ Verwendung der Liganden und Komplexe der allgemeinen Formel I bzw. II zur katalytischen enantioselektiven Hydrierung.



DE 199 21 924 A 1

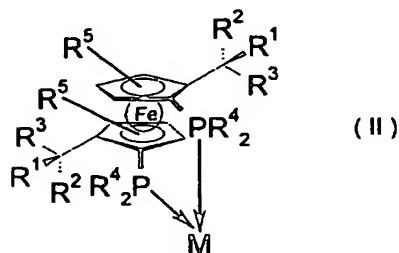
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von enantiomerenangereicherten Liganden der allgemeinen Formel I und deren Salze



- 15 worin
 R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander bedeuten H, NR^6R^7 , SR^6 , (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen sowie einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
 (C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann, wie 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 2-, 3-, 4-Morpholinyl,
 (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, (C_6-C_{18}) -Aralkyl, wie Benzyl oder 1,1-, 1,2-Phenethyl, (C_5-C_{18}) -Heteroaryl, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl,
 (C_6-C_{18}) -Heteroaralkyl, wie Furfuryl, Pyrrolylmethyl, Pyridylmethyl, 1-, 2-Furylethyl, 1-, 2-Pyrrolylethyl, 1-, 2-Pyridylethyl,
wobei die Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
oder R^1 und R^2 sind über einen (C_3-C_7) -Carbocyclus, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,
 R^4 bedeutet (C_1-C_8) -Alkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl, 2,2'-Biphenyl oder Anthryl, 1-Pyrrolyl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,
 R^5 H oder einen Rest B-X-Z bedeutet, wobei B ein Rest der Gruppe CR^8 , NR^8 , O, S, SiR^8 ist, X ein Spacer wie z. B. 1,4-Biphenyl, 1-, 2-Ethyl, 1-, 3-Propyl, PEG-(2-10) ist und Z ein über eine funktionelle Gruppe, wie z. B. die O-, NH-, COO-, CONH-, Ethenyl-, NHCONH-, OCONH- oder NHCOO-Funktion, an ein Polymer gebundener Rest ist, oder die Reste R^5 der beiden Cyclopentadienylringe sind über eine α,ω -(C_2-C_4)-Alkylenbrücke miteinander verbunden, R^6, R^7 unabhängig voneinander bedeuten H, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen sowie einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
 (C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann, wie 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 2-, 3-, 4-Morpholinyl,
 (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, (C_6-C_{18}) -Aralkyl, wie Benzyl oder 1,1-, 1,2-Phenethyl, (C_5-C_{18}) -Heteroaryl, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl,
 (C_6-C_{18}) -Heteroaralkyl, wie Furfuryl, Pyrrolylmethyl, Pyridylmethyl, 1-, 2-Furylethyl, 1-, 2-Pyrrolylethyl, 1-, 2-Pyridylethyl,
wobei die Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
oder R^6 und R^7 sind über einen (C_3-C_7) -Carbocyclus, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,

R^8 bedeutet H, (C_1-C_8) -Alkyl zur homogenen katalytischen enantioselektiven Hydrierung.

Des weiteren richtet sich die Erfindung auf die Verwendung von enantiomerenangereicherten Komplexe der allgemeinen Formel II und deren Salze



worin

R^1 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung annehmen und M ein Metallatom oder -ion der Nebengruppe 8, z. B. Ni, Co, Rh, Ru, Ir, Pd, Re oder Pt ist zur enantioselektiven homogenen katalytischen Hydrierung.

Die homogene katalytische enantioselektive Hydrierung von Iminen und Enaminen besitzt für die Herstellung von z. B. enantiomerenangereicherten Aminosäuren großes Interesse, da diese wiederum als chirale Edukte in der organischen Synthese z. B. von bioaktiven Wirkstoffen benötigt werden.

Der Einsatz von Bisphosphinkatalysatoren für die enantioselektive homogene katalytische Hydrierung für den eben genannten Zweck ist wohl bekannt (Burk et al., Tetrahedron 1994, 4399).

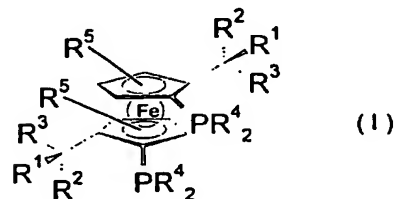
Hayashi et al. (J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989, 495-496), Knochel et al. (Chem. Eur. J. 1998, 4, 950-968) und Ikeda et al. (Tetrahedron Lett. 1996, 4545-4448) beschreiben Pd-Komplexe mit C_2 -symmetrische Ferrocenyl-(bis-tertiärphosphin)-Liganden. Allerdings wurden diese Komplexe lediglich bei asymmetrischen Allylierungen bzw. Kreuzkuppungen eingesetzt. Die Verwendung der Liganden bei der enantioselektiven Hydrierung ist bislang nicht bekannt.

Yamamoto et al. (Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980, 53, 1132-1137) berichteten über den Einsatz von nicht C_2 -symmetrischen Ferrocenyl-(bis-tertiärphosphin)-Liganden in der enantioselektiven homogenen katalytischen Hydrierung. Mit diesen Liganden erhält man jedoch nur sehr vereinzelt gute Enantiomerenüberschüsse.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Angabe einer Verwendung C_2 -symmetrischer enantiomerenangereicherter Bisphosphinligandensysteme und -katalysatoren für die homogene enantioselektive katalytische Hydrierung von Mehrfachbindungen.

Unter Mehrfachbindungen werden im Rahmen der Erfindung Doppel-Bindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und einem weiteren Kohlenstoffatom oder Stickstoffatom verstanden.

Dadurch, daß für die homogene katalytische enantioselektive Hydrierung von Mehrfachbindungen enantiomerenangereicherte Liganden der allgemeinen Formel I sowie deren Salze,



worin

R^1 , R^3 unabhängig voneinander bedeuten H, NR^6R^7 , SR^6 , Halogen, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen sowie einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,

(C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann, wie 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 2-, 3-, 4-Morpholinyl,

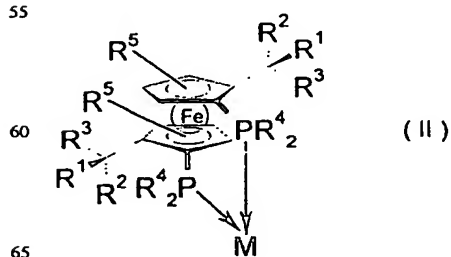
(C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, (C_6-C_{18}) -Aralkyl, wie Benzyl oder 1,1-, 1, 2-Phenethyl, (C_5-C_{18}) -Heteroaryl, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl,

(C_6-C_{18}) -Heteroaralkyl, wie Furfuryl, Pyrrolylmethyl, Pyridylmethyl, 1-, 2-Furylethyl, 1-, 2-Pyrrolylethyl, 1-, 2-Pyridylethyl,

wobei die Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,

oder R^1 und R^2 sind über einen (C_3-C_7) -Carbocyclus, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,

- R^4 bedeutet (C_1-C_8) -Alkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl, 2,2'-Biphenyl oder Anthryl, 1-Pyrrolyl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
- 5 (C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,
- R^5 H oder einen Rest B-X-Z bedeutet, wobei B ein Rest der Gruppe CR^8 , NR^8 , O, S, SiR^8_2 ist, X ein Spacer wie z. B. 1,4'-Biphenyl, 1-, 2-Ethylen, 1-, 3-Propylen, PEG-(2-10) ist und Z ein über eine funktionelle Gruppe, wie z. B. die O-, NH-, COO-, CONH-, NHCONH-, OCONH- oder NHCOO-Funktion, an ein Polymer gebundener Rest ist,
- 10 oder die Reste R^5 der beiden Cyclopentadienylringe sind über eine α,ω -(C_2-C_4)-Alkylenbrücke miteinander verbunden, R^6 , R^7 unabhängig voneinander bedeuten H, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) -Acyl, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen sowie einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
- 15 (C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann, wie 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 2-, 3-, 4-Morpholinyl,
- 20 (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, (C_6-C_{18}) -Aralkyl, wie Benzyl oder 1,1-, 1,2-Phenethyl, (C_5-C_{18}) -Heteroaryl, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl, (C_6-C_{18}) -Heteroaralkyl, wie Furfuryl, Pyrrolylmethyl, Pyridylmethyl, 1-, 2-Furylethyl, 1-, 2-Pyrrolylethyl, 1-, 2-Pyridylethyl,
- 25 wobei die Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,
- oder R^6 und R^7 sind über einen (C_3-C_7) -Carbocyclus, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,
- 30 R^8 bedeutet H, (C_1-C_8) -Alkyl, verwendet werden, erhält man die entsprechend hydrierten Derivate in sehr guten Raum/Zeit-Ausbeuten und mit einem sehr hohen ee-Wert behaftet.
- 35 Bevorzugt werden Liganden der Formel I verwendet, worin R^1 , R^2 unabhängig voneinander bedeuten H, N (C_1-C_8) -Alkyl₂, NH (C_1-C_8) -Acyl, N (C_1-C_8) -Acyl₂, O (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen, (C_3-C_7) -Cycloalkyl (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl,
- 40 R^3 bedeutet (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, mit Halogenen substituiert sein können,
- R^4 bedeutet (C_1-C_8) -Alkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, mit Halogenen substituiert sein können,
- 45 R^5 bedeutet H.
- Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Liganden der Formel I, worin R^1 , R^2 unabhängig voneinander bedeuten H, O (C_1-C_8) -Acyl, N (C_1-C_8) -Alkyl₂, (C_1-C_8) -Alkyl
- R^3 bedeutet (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, mit Halogenen substituiert sein können,
- 50 R^4 bedeutet Phenyl,
- R^5 bedeutet H.
- Ein weiterer Aspekt der Erfindung beschäftigt sich mit der Verwendung von enantiomerenangereicherten Komplexen der allgemeinen Formel II und deren Salzen



worin

R^1 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung annehmen und M ein Metallatom oder -ion der Nebengruppe 8, z. B. Co, Ni,

Rh, Ru, Ir, Pd, Re ist zur homogenen katalytischen enantioselektiven Hydrierung von C=C- bzw. C=N-Doppelbindungen. Die in der oben angegebenen allgemeinen Formel für den erfindungsgemäßen Komplex (II) freigelassenen Koordinationsstellen des Zentralatoms M sind durch dem Fachmann bekannte Liganden für diese Reaktion (R. Schrock, J. A. Osborn J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 2397-2407, R. Glaser, S. Geresh, J. Blumenfeld J. Organomet. Chem. 1976, 112, 355-360) oder gegebenenfalls das bei der Reaktion vorhandene Lösungsmittel ausgefüllt. Die Koordinatoren sind jeweils zu der entsprechenden Formel (II) hinzuzudenken. 5

Die erfindungsgemäße Verwendung der Liganden und Komplexe ist vergleichbaren Hydrierungen aus dem Stand der Technik überlegen. So zeigen die Komplexe eine derart hohe Aktivität für die betrachtete Reaktion und eine ausgesprochen geringe Empfindlichkeit gegenüber der Oxidation durch Luftsauerstoff, daß im Gegensatz zu vergleichbaren Katalysatoren des Standes der Technik auf die Entgasung und den Einsatz von p.A. Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Es reicht aus, Lösungsmittel bei der Hydrierung mit technischer Qualität einzusetzen. 10

Bevorzugt ist wiederum die Verwendung der Komplexe der Formel II, bei denen
 R^1, R^2 unabhängig voneinander bedeuten H, N(C₁-C₈)-Alkyl₂, NH(C₁-C₈)-Acyl, N(C₁-C₈)-Acyl₂, O(C₁-C₈)-Acyl, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkoxy, (C₂-C₈)-Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen, (C₃-C₇)-Cycloalkyl (C₆-C₁₈)-Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, 15

R^3 bedeutet (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₆-C₁₈)-Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C₁-C₈)-Alkyl, mit Halogenen substituiert sein können,

R^4 bedeutet (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₆-C₁₈)-Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C₁-C₈)-Alkyl, mit Halogenen substituiert sein können, 20

R^5 bedeutet H.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Katalysatoren der Formel II, worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander bedeuten H, O (C₁-C₈)-Acyl, N (C₁-C₈)-Alkyl₂, (C₁-C₈)-Alkyl

R^3 bedeutet (C₆-C₁₈)-Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C₁-C₈)-Alkyl, mit Halogenen substituiert sein können, 25

R^4 bedeutet Phenyl,

R^5 bedeutet H.

Die aus den Ligandensystemen herstellbaren Komplexe zeigen bei der homogenen enantioselektiven katalytischen Hydrierung ausgezeichnete Werte, wie folgende Tabellen belegen. 30

35

40

45

50

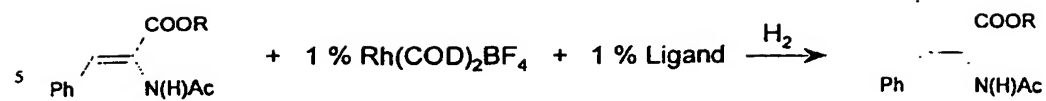
55

60

65

DE 199 21 924 A 1

Tabelle 1



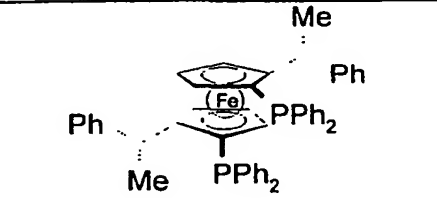
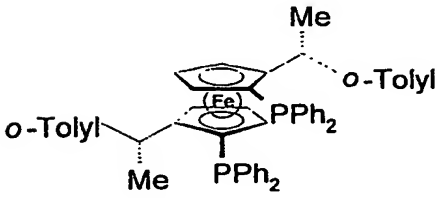
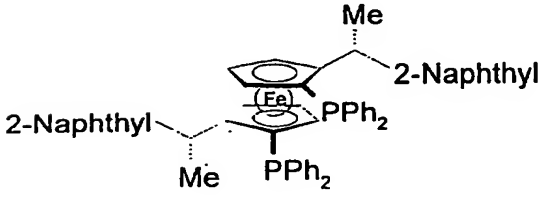
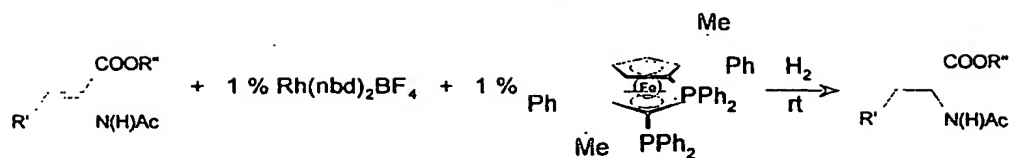
Ligand	R	ee (%)
	Me	98.6
dito	H	97.3
	Me	98.1
dito	H	97.6
	Me	98.6
dito	H	97.3

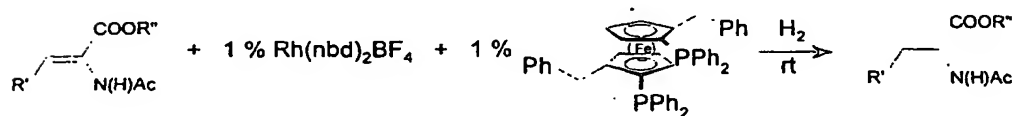
Tabelle 2



R'	R''	ee (%)
H	H	98.0
H	Me	97.9
Ph	H	97.5
Ph	Me	98.5
Ph	Me	98.4 ^a
2-Naphthyl	Me	98.3
2-Naphthyl	Me	99.4 ^b
2-Naphthyl	H	98.2

^aMeOH als Lösungsmittel ohne vorherige Entgasung^bReaktionstemperatur -14°C

Tabelle 3



R'	R''	ee (%)
Ph	Me	97.4
2-Naphthyl	Me	95.8
2-Naphthyl	H	95.3

Tabelle 4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730

3735

3740

3745

3750

3755

3760

3765

3770

3775

3780

3785

3790

3795

3800

3805

3810

3815

3820

3825

3830

3835

3840

3845

3850

3855

3860

3865

3870

3875

3880

3885

3890

3895

3900

3905

3910

3915

3920

3925

3930

3935

3940

3945

3950

3955

3960

3965

3970

3975

3980

3985

3990

3995

4000

4005

4010

4015

4020

4025

4030

4035

4040

4045

4050

4055

4060

4065

4070

4075

4080

4085

4090

4095

4100

4105

4110

4115

4120

4125

4130

4135

4140

4145

4150

4155

4160

4165

4170

4175

4180

4185

4190

4195

4200

4205

4210

4215

4220

4225

4230

4235

4240

4245

4250

4255

4260

4265

4270

4275

4280

4285

4290

4295

4300

4305

4310

4315

4320

4325

4330

4335

4340

4345

4350

4355

4360

4365

4370

4375

4380

4385

4390

4395

4400

4405

4410

4415

4420

4425

4430

4435

4440

4445

4450

4455

4460

4465

4470

4475

4480

4485

4490

4495

4500

4505

4510

4515

4520

4525

4530

4535

4540

4545

4550

4555

4560

4565

4570

4575

4580

4585

4590

4595

4600

4605

4610

4615

4620

4625

4630

4635

4640

4645

4650

4655

4660

4665

4670

4675

4680

4685

4690

4695

4700

4705

4710

4715

4720

4725

4730

4735

4740

4745

4750

4755

4760

4765

4770

4775

4780

4785

4790

4795

4800

4805

4810

4815

4820

4825

4830

4835

4840

4845

4850

4855

4860

4865

4870

4875

4880

4885

4890

4895

4900

4905

4910

4915

4920

4925

4930

4935

4940

4945

4950

4955

4960

4965

4970

4975

4980

4985

4990

4995

5000

5005

5010

5015

5020

5025

5030

5035

5040

5045

5050

5055

5060

5065

5070

5075

5080

5085

5090

5095

5100

5105

5110

5115

5120

5125

5130

5135

5140

5145

5150

5155

5160

5165

5170

5175

5180

5185

5190

5195

5200

5205

5210

5215

5220

5225

5230

5235

5240

5245

5250

5255

5260

5265

5270

5275

5280

5285

5290

5295

5300

5305

5310

5315

5320

5325

5330

5335

5340

5345

5350

5355

5360

5365

5370

5375

5380

5385

5390

5395

5400

5405

5410

5415

5420

5425

5430

5435

5440

5445

5450

5455

5460

5465

5470

5475

5480

5485

5490

5495

5500

5505

5510

5515

5520

5525

5530

5535

5540

5545

5550

5555

5560

5565

5570

5575

5580

5585

5590

5595

5600

5605

5610

5615

5620

5625

5630

5635

5640

5645

5650

5655

5660

5665

5670

5675

5680

5685

5690

5695

5700

5705

5710

5715

5720

5725

5730

5735

5740

5745

5750

5755

5760

5765

5770

5775

5780

5785

5790

5795

5800

5805

5810

5815

5820

5825

5830

5835

5840

5845

5850

5855

5860

5865

5870

5875

5880

5885

5890

5895

5900

5905

5910

5915

5920

5925

5930

5935

5940

5945

5950

5955

5960

5965

5970

5975

5980

5985

5990

5995

6000

6005

6010

6015

6020

6025

6030

6035

6040

6045

6050

6055

6060

6065

6070

6075

6080

6085

6090

6095

6100

6105

6110

6115

6120

6125

6130

6135

6140

6145

6150

6155

6160

6165

6170

6175

6180

6185

6190

6195

6200

6205

6210

6215

6220

6225

6230

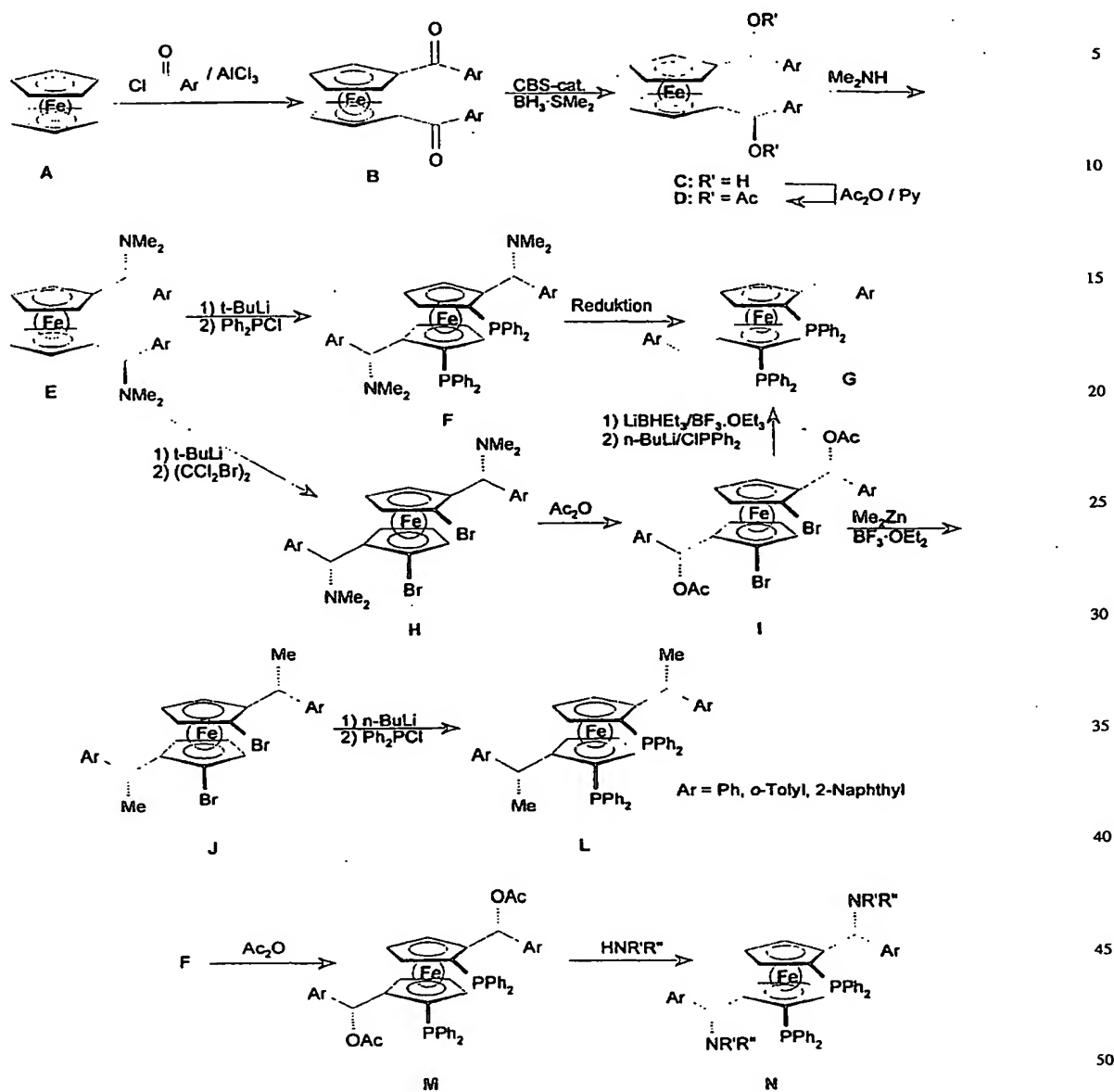
6235

6240

6245

6250

Schema 1



Die Einführung einer bevorzugten zentralen und planaren Chiralität in das 1,1'-diacylierte Ferrocen kann im Prinzip nach allen dem Fachmann für diese Reaktion in Frage kommenden Methoden erfolgen (J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2742; J. Organomet. Chem. 1973, 52, 407-424). Bevorzugt ist allerdings die Reduktion mit dem sogenannten CBS-Reagenz (J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5551-5553; Tetrahedron Lett. 1996, 37, 25-28). Durch diese Maßnahme ist gewährleistet, daß die Reduktionsprodukte in sehr guten Ausbeuten und mit einer sehr hohen optischen und diastereomeren Reinheit anfallen. Ein weiterer denkbarer Weg zur Herstellung gewünschter enantiomerenangereicherter Liganden kann beispielsweise darin gesehen werden, die 1,1'-diacylierten Ferrocene mittels enantioselektiver reduktiver Aminierung herzustellen. Man gelangt so gleich zu den enantiomerenangereicherten Liganden mit einem Amin-Substituenten am stereogenen Zentrum. 55 60

Weitere Möglichkeiten zur Einführung der Chiralität werden prinzipiell in Tetrahedron Asymmetry 1991, 2, 601-612, J. Org. Chem. 1991, 56, 1670-1672, J. Org. Chem. 1994, 59, 7908-7909, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 888-889 beschrieben.

Zur Einführung des Restes R^5 kann man in einem Deprotonierungsschritt die aciden Protonen am Ring deprotonieren und die deprotonierte Spezies anschließend zur Einführung eines Restes R^5 mit einem geeigneten elektrophilen Reagenz umsetzen. 65

Der Rest R^5 kann u. a. zur Anbindung der erfindungsgemäßen Komplexe an eine polymere Matrix wie z. B. ein linea-

res PMMA, Polystyrol oder PEG sowie ein nichtlineares Dendrimer benutzt werden. Die Anbindung des Restes R^5 an den Cyclopentadienylring des erfindungsgemäßen Komplexes ist bzgl. der freien Positionen variabel. Als Reste können alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Reste verwandt werden. Eine geeignete Übersicht zur molekularen Vergrößerung von Komplexkatalysatoren bietet (Tetrahedron Asymmetry 1998, 9, 691–696). Bevorzugt besteht der Rest R^5 aus der Anordnung B-X-Z, wobei B ein Rest der Gruppe CR^8 , NR^8 , O, S, SiR^8 , X ein Spacer, wie z. B. 1,4'-Biphenyl, 1-, 2-Ethylen, 1-, 3-Propylen, PEG-(2–10) und Z ein über eine funktionelle Gruppe, wie z. B. die O-, NH-, COO-, CONH, Ethenyl-, NHCONH-, OCONH- oder NHCOO-Funktion, an ein wie oben geschildertes Polymer gebundener Rest ist. Alternativ können die Reste R der beiden Cyclopentadienylringe über eine α,ω -(C_2-C_4)-Alkylenbrücke miteinander verbunden sein.

Als linear oder verzweigte (C_1-C_8)- oder (C_7-C_8)-Alkylreste sind anzusehen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl samt aller ihrer Bindungsisomeren. Der Rest (C_1-C_8)-Alkoxy entspricht dem Rest (C_1-C_8)-Alkyl mit der Maßgabe, daß dieser über ein Sauerstoffatom an das Molekül gebunden ist. Als (C_2-C_8)-Alkoxyalkyl sind Reste gemeint, bei denen die Alkylkette durch mindestens eine Sauerstofffunktion unterbrochen ist, wobei nicht zwei Sauerstoffatome miteinander verbunden sein können. Die Anzahl der Kohlenstoffatome gibt die Gesamtzahl der im Rest enthaltenen Kohlenstoffatome an.

N-, O-, P-, S-atomhaltige Reste sind insbesondere Alkylreste der oben genannten Art, welche eines oder mehrere dieser Heteroatome in ihrer Kette aufweisen bzw. welche über eines dieser Heteroatome an das Molekül gebunden sind. Unter (C_3-C_7)-Cycloalkyl versteht man Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl bzw. Cycloheptylreste.

(C_1-C_8)-Acyloxy bedeutet im Rahmen der Erfindung einen wie oben definierten Alkylrest, welcher über eine COO-Funktion an das Molekül gebunden ist.

(C_1-C_8)-Acyl bedeutet im Rahmen der Erfindung einen wie oben definierten Alkylrest, welcher über eine CO-Funktion an das Molekül gebunden ist.

Als Halogene kommen Fluor, Chlor, Brom und Iod in Frage.

Unter Salzen versteht man ionische Additionsverbindungen aus starken Säuren wie HCl, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH , p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure und dem betrachteten Molekül.

PEG bedeutet Polyethylenglykol.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiele

Generelle Vorgehensweise

Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, unter Argon ausgeführt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgte wie folgt: Hydrolyse mit ges. NH_4Cl -Lsg., Extraktion mit Methyl-tert.-butylether (MTBE) (3×10 ml), Waschen der kombinierten org. Extrakte mit ges. $NaCl$ -Lsg. (20 ml), Trocknung über $MgSO_4$, Filtration, Einengung der Filtrate im Vakuum und Reinigung der Rückstände per Säulenchromatographie mit Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) und unterschiedlichen Zusammensetzungen von Gemischen aus Hexan/MTBE. Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Das verwendete Methanol wurde vorher über Mg getrocknet und unter Argon destilliert, sowie mit Argon entgast. HPLC-Methanol wurde ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Es hat sich gezeigt, daß HPLC-Methanol auch durch nicht aufgearbeitetes technisches Methanol ersetzt werden kann.

1. Allgemeine Herstellvorschrift für 1,1'-Diacylferrocene durch Friedel-Crafts-Acylierung (A→B)

Zu einer Suspension von Aluminium-(III)-chlorid in CH_2Cl_2 (10 ml) bei $0^\circ C$ wird Acetylchlorid gegeben. Das Ferrocen wird anschließend, in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, zu dieser Mischung tropfenweise binnen 20 min hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt. Anschließend wird mit Eiswasser bei $0^\circ C$ tropfenweise hydrolysiert. Die Mischung wird mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt, zweimal mit wäßriger K_2CO_3 -Lsg. (50 ml) und dann mit ges. $NaCl$ -Lsg. (50 ml) gewaschen. Die org. Phase wird getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird per Säulenchromatographie gereinigt.

1,1'-Dibenzoylferrocen: Aus Ferrocen (13.95 g, 75.0 mmol), Benzoylchlorid (19.2 mL, 165.0 mmol) und Aluminium(III)chlorid (22.00 g, 165.0 mmol) wird der Feststoff in einer Ausbeute von 91% (27.1 g, 68.3 mmol) nach Kristallisation aus Pentan erhalten; roter Feststoff m.p. $97-100^\circ C$ (lit. $106.5-106.7^\circ C$); IR (KBr): $\nu_{max}=3267$ (w), 3113 (w), 3064 (w), 1637 (vs), 1448 (s), 1288 (s), 1048 (m), 846 (m), 726 (s), 698 (s).

1,1'-Di(o-toluoyl)ferrocen: Aus Ferrocen (1.43 g, 7.7 mmol), o-Toluoylchlorid (2.11 mL, 16.2 mmol) und Aluminium(III)chlorid (2.16 g, 16.2 mmol) wird der Feststoff in einer Ausbeute von 73% (2.36 g, 5.6 mmol) nach säulenchromatographischer Reinigung erhalten; roter Feststoff m.p. $124-125^\circ C$; IR (KBr): $\nu_{max}=3085$ (w), 2923 (w), 1647 (vs), 1443 (m), 1273 (s), 840 (m), 737 (s).

1,1'-Di(2-naphthoyl)ferrocen: Aus Ferrocen (1.86 g, 10.0 mmol), 2-Naphthoylchlorid (4.2 g, 22.0 mmol) und Aluminium(III)chlorid (3.5 g, 26.0 mmol) wird nach säulenchromatographischer Reinigung ein Feststoff in einer Ausbeute von 35% (1.72 g, 3.48 mmol) erhalten; roter Feststoff m.p. $183-184^\circ C$; IR (KBr): $\nu_{max}=3100$ (w), 3055 (w), 1642 (vs), 1447 (m), 1294 (s), 810 (m), 778 (s), 757 (m).

2. Allgemeine Durchführungsvorschrift der CBS-Reduktion der 1,1'-Diacylferrocene (B→C)

Unter Argon wird Oxazaborolidin (gemäß J. Am. Soc. 1987, 109, 5551–5553) (60 mol-%) in THF (5 mL) gelöst und auf $0^\circ C$ gekühlt. Es werden anschließend 2 eg. $BH_3 \cdot SME_2$ in THF (5 mL) gelöst und 20% dieser Lsg. zur Katalysator-Lsg. hinzugegeben. Nach 5 min wird restliches $BH_3 \cdot SME_2$ und eine Lösung des Diketons in THF (10 mL) gleichzeitig zur Katalysator-Lsg. gegeben. Nach 10 min Rühren bei $0^\circ C$ wird der Überschuß an $BH_3 \cdot SME_2$ durch Zugabe von Me-

thanol zerstört (2 mL). Anschließend wird die Mischung in ges.

NH₄Cl-Lsg. (50 mL) gegeben und mit MTBE (3x25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (2x25 mL) und ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen, getrocknet, aufkonzentriert und per Säulenchromatographie gereinigt.

(R,R)-1,1'-Bis(α -hydroxyphenylmethyl)ferrocen: Das entsprechende Diketon (11.82 g, 30.0 mmol) wird mit Oxazaborolidin (4.98 g, 18.0 mmol) und BH₃ · SMe₂ (5.7 mL, 60.0 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach Säulenchromatographie erhält man in 89%iger Ausbeute (10.62 g, 26.4 mmol) das gewünschte Produkt d1 : meso = 96 : 4. Die Kristallisation aus MTBE ergibt einen gelben Feststoff d1 : meso = 98 : 2; ee >99%; m.p. 130–132°C; [α]_D = -74.3 (c = 0.97, Benzol); IR (KBr): ν_{\max} =3526 (vs), 3081 (w), 3026 (w), 1491 (m), 1452 (m), 1049 (m), 1017 (m), 828 (m), 721 (s), 699 (s).

(R,R)-1,1'-Bis(α -hydroxy-o-tolylmethyl)ferrocen: Das entsprechende Diketon (4.22 g, 10.0 mmol) wird mit Oxazaborolidin (1.66 g, 6.0 mmol) und BH₃ · SMe₂ (1.90 mL, 20.0 mmol) reduziert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält in 94%iger Ausbeute einen gelben Feststoff (4.01 g, 9.4 mmol); d1 : meso = 97 : 3; ee >99%; m.p. 138°C; [α]_D = -46.3 (c = 0.67, CHCl₃); IR (KBr): ν_{\max} =3270 (vs), 3077 (w), 2926 (w), 1043 (s), 820 (m), 738 (s).

(R,R)-1,1'-Bis(α -hydroxy-(o-naphthyl)methyl)ferrocen: Das entsprechende Diketon (996 mg, 2.00 mmol) wird mit Oxazaborolidin (332 mg, 1.20 mmol) und BH₃ · SMe₂ (4.0 mL, 1 M in THF) reduziert und anschließend per Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält in 80%iger Ausbeute einen gelben Feststoff (793 mg, 1.59 mmol); d1 : meso = 97 : 3; ee >99%; m.p. 187–188°C; [α]_D = +61.5 (c = 0.63, THF); IR (KBr): ν_{\max} =3380 (s), 3053 (w), 2863 (w), 1054 (m), 1017 (m), 786 (m), 751 (m).

3. Allgemeine Herstellung der Acetate (C→D)

Die Ferrocendiole werden in einer Mischung aus Pyridin/Acetanhydrid 2 : 1 gelöst und für 12 h bei RT belassen. Anschließend werden im Vakuum (0.7 mmHg, 5 h) verdampfbare Bestandteile abdestilliert. Die Produkte sind ausreichend rein und werden unverändert weiter eingesetzt.

(R,R)-1,1'-Bis(α -acetoxyphenylmethyl)ferrocen: Gelbes Öl d1 : meso = 93 : 7; ee >98%; [α]_D = -30.0 (c = 1.81, CHCl₃); IR (neat): ν_{\max} =3089 (w), 3066 (w), 3035 (m), 2937 (w), 1733 (vs), 1372 (s), 1241 (vs), 1019 (s), 830 (m), 731 (s), 700 (s).

(R,R)-1,1'-Bis(α -acetoxy-o-tolylmethyl)ferrocen: Dunkel braunes Öl d1 : meso = 94 : 6; ee >98%; [α]_D = -57.7 (c = 0.96, CHCl₃); IR (neat): ν_{\max} =3025 (w), 2935 (s), 1720 (vs), 1450 (m), 1365 (m), 1225 (vs), 1020 (m), 820 (m), 740 (m).

(R,R)-1,1'-Bis(α -acetoxy-(2-naphthyl)methyl)ferrocen: Gelber Feststoff d1 : meso = 84 : 16; m.p. 129–130°C; [α]_D = -3.5 (c = 0.51, CHCl₃); IR (KBr): ν_{\max} =3054 (w), 2957 (w), 1732 (vs), 1373 (m), 1233 (vs), 1043 (m), 1021 (m), 788 (m), 761 (m).

4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Ferrocenacetate mit Dimethylamin in THF/H₂O (D→E)

Die Ferrocenacetate werden in THF gelöst. Diese Lsg. wird mit einem 40%igen Überschuß an wäßriger Dimethylamin-Lsg. versetzt. Nach Rühren für 12 h bei RT wird die Reaktionsmischung aufgearbeitet und durch Säulenchromatographie gereinigt.

(R,R)-1,1'-Bis(α -N,N-dimethylaminophenylmethyl)ferrocen: Das entsprechende Diacetat (7.95 g, 16.5 mmol) wird mit Dimethylamin (40% in Wasser, 60 mL) in 40 mL THF/10 mL Wasser umgesetzt. Man erhält das entsprechende Diamin als braunes Öl in 91% Ausbeute (6.79 g, 15.0 mmol); d1 : meso = 96 : 4; [α]_D = +122.0 (c = 1.36, CHCl₃); IR (neat): ν_{\max} =3060 (w), 3030 (w), 2950 (m), 2860 (w), 2810 (w), 2770 (s), 1455 (s), 1300 (m), 1005 (s), 830 (m), 740 (s), 700 (m).

(R,R)-1,1'-Bis(α -N,N-dimethylamino-o-tolylmethyl)ferrocen: Das entsprechende Diacetat (510 mg, 1.00 mmol) wird mit Dimethylamin (40% in Wasser, 4 mL) in 10 mL THF/2.5 mL Wasser umgesetzt. Man erhält das entsprechende Diamin in 81% Ausbeute als orangen Feststoff (389 mg, 0.81 mmol); d1 : meso = 85 : 15; m.p. 104–106°C; [α]_D = +120.1 (c = 1.29, CHCl₃); IR (KBr): ν_{\max} =3064 (w), 3020 (w), 1602 (w), 1006 (s), 823 (m), 739 (vs).

(R,R)-1,1'-Bis(α -N,N-dimethylamino-(2-naphthyl)-methyl)ferrocen: Das entsprechende Diacetat (1.33 g, 2.28 mmol) wird mit Dimethylamin (40% in Wasser, 20 mL) in 30 mL THF/7.5 mL Wasser umgesetzt. Man erhält das entsprechende Diamin in 88% Ausbeute als orangen Feststoff (1.10 g, 2.0 mmol); d1 : meso = 92 : 8; m.p. 142–143°C; [α]_D = -47.1 (c = 0.47, CHCl₃); IR (KBr): ν_{\max} =3058 (w), 2979 (w), 2944 (w), 2810 (m), 2762 (s), 1296 (m), 1011 (s), 828 (s), 762 (m).

5. Allgemeine Herstellvorschrift für die Synthese der Bromide (E→H)

Die entsprechenden Diamine werden in Et₂O (5 mL) gelöst, auf 0°C gekühlt und mit Bu^tLi (c = 1.5 M; 3 eg) binnen 5 min versetzt. Die Lösung wird 30 min bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wird eine Lsg. von 1,2-Dibromtetrachlo-
rethan (3 eg) in Et₂O (5 mL) innerhalb von 10 min addiert. Die Mischung wird 3 h bei RT gerührt, aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt.

(α R, α R)-2,2'-Bis(α -N,N-dimethylaminophenylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Das entsprechende Diamin (460 mg, 1.00 mmol) wird mit Bu^tLi (2.0 mL, 3.00 mmol) und anschließend mit (CBrCl₂)₂ (977 mg, 3.00 mmol) versetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man ein dunkel braunes Öl in 80% Ausbeute (486 mg, 0.80 mmol), welches ein Diastereomer enthält (ee = 100%). [α]_D = +154.5 (c = 0.88, CHCl₃); IR (neat): ν_{\max} =3084 (w), 3063 (w), 3026 (w), 2816 (s), 2772 (s), 1601 (w), 1491 (w), 1009 (s), 756 (vs), 735 (vs).

(α R, α R)-2,2'-Bis(α -N,N-dimethylamino-o-tolylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Das entsprechende Diamine (2.16 g, 4.49 mmol) wird mit Bu^tLi (8.9 mL, 13.48 mmol) und (CBrCl₂)₂ (4.39 g, 13.48 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation aus Diethylether/Hexan erhält man einen braunen Feststoff in 52% Ausbeute (1.50 g, 2.35 mmol), welcher ein Diastereomer enthält (ee = 100%), mp: 169–171°C; [α]_D = +224.2 (c =

0.78, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3071 (w), 3046 (w), 3021 (w), 1601 (w), 823 (s), 744 (s).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis($\alpha\text{-N,N}$ -dimethylamino-2-naphthylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Das entsprechende Diamine (0.60 g, 1.09 mmol) wird mit Bu^nLi (2.2 mL, 3.26 mmol) und $(\text{CBrCl}_2)_2$ (1.06 g, 3.26 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation aus Diethylether/Hexan erhält man einen braunen Feststoff in 43% Ausbeute (0.33 g, 0.47 mmol), welcher ein Diastereomer enthält (ee >98%). mp: 147–148°C; $[\alpha]_{\text{D}} = -49.6$ (c = 0.74, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3057 (w), 1601 (w), 1508 (w), 907 (s), 824 (s), 735 (s).

6. Allgemeine Herstellvorschrift für die Dibromferrocene

Die entsprechenden Aminobromide (1 mmol) werden in Acetanhydrid (4 mL) gelöst und auf 100°C für 2.5 h erhitzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (0.7 mmHg, 3 h) entfernt. Man erhält in quantitativer Ausbeute die entsprechenden Acetate (>95%ig, NMR).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -acetoxyphenylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Gelber Feststoff mp: 145–147°C; $[\alpha]_{\text{D}} = +83.2$ (c = 0.90, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =1738 (vs), 1225 (vs).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -acetoxy-o-tolylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Gelber Feststoff mp: 143–144°C; $[\alpha]_{\text{D}} = +71.5$ (c = 0.92, CHCl_3); IR (KBr) 1735 (vs), 1231 (vs).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -acetoxy-2-naphthylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Gelber Feststoff mp: 90–93°C; $[\alpha]_{\text{D}} = +55.6$ (c = 1.11, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3057 (w), 3025 (w), 1748 (vs), 1235 (vs).

7. Allgemeine Durchführungsvorschrift für die Reaktion der Acetate mit Organozinkreagentien (I→J)

Zu einer Lsg. der entsprechenden Acetate in 5 mL trockenem THF werden bei –78°C unter Argon die Organozinkreagentien (3 eq) und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2 eq) gegeben. Die Reaktionsmischung wird binnen 1.5 h auf RT aufgewärmt und anschließend nach einer weiteren Stunde wie gehabt aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird per Säulenchromatographie gereinigt.

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -methylphenylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Das Acetat (219 mg, 0.34 mmol) wird mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (84 μL , 0.68 mmol) und Dimethylzink (neat; 1.03 mmol, 71 μL) versetzt. Man erhält in 98% Ausbeute ein braunes Öl (184 mg, 0.33 mmol); ee = 100%; $[\alpha]_{\text{D}} = +171.4$ (c = 1.10, CHCl_3); IR (neat): ν_{max} =3084 (w), 3061 (w) 3028 (w), 1601 (w), 1584 (w), 1493 (s), 816 (s), 772 (vs), 706 (vs).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -methyl-o-tolylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Das Acetat (134 mg, 0.20 mmol) wird mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (49 μL , 0.40 mmol) und Dimethylzink (neat; 0.60 mmol, 41 μL) versetzt. Nach Säulenchromatographie erhält man in 100% Ausbeute ein braunes Feststoff (116 mg, 0.20 mmol); ee = 100%; mp = 76–78°C; $[\alpha]_{\text{D}} = +118.9$ (c = 0.73, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3065 (w), 3021 (w), 1603 (w), 1491 (w), 816 (s), 758 (s).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -methyl-2-naphthylmethyl)-(S,S)-1,1'-dibromferrocen: Das Acetat (195 mg, 0.26 mmol) wird mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (65 μL , 0.52 mmol) und Dimethylzink (neat; 0.79 mmol, 54 μL) versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man in 92% Ausbeute einen gelben Feststoff (55 mg, 0.24 mmol); ee = 100%; mp = 58–60°C; $[\alpha]_{\text{D}} = +86.5$ (c = 1.04, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3055 (w), 3021 (w), 1601 (w), 1508 (w), 820 (s), 750 (s), 733 (s).

8. Synthese der C_2 -symmetrischen Diphosphine (J→L)

Zu einer Lösung aus THF (5 mL) und dem entsprechenden Bromid wird bei –78°C Bu^nLi (c = 1.50; 3 eq) gegeben und anschließend die Lsg. nach 15 min mit Diphenylchlorophosphin (neat; 4 eq) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und 1 h bei dieser Temp. gerührt, bevor sie nach der üblichen Prozedur säulenchromatographisch aufgearbeitet wird. Nach Umkristallisation aus Diethylether erhält man die C_2 -symmetrischen Diphosphine.

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -methylphenylmethyl)-(S,S)-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen: Das entsprechende Bromid (276 mg, 0.50 mmol) wird mit Bu^nLi (1.00 mL, 1.50 mmol) und ClPPh_2 (360 μL , 2.00 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Diethylether erhält man einen orangen Feststoff in 68% Ausbeute (263 mg, 0.34 mmol); mp: 181–182°C; $[\alpha]_{\text{D}} = -245.2$ (c = 0.40, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3056 (w), 3026 (w), 1600 (w), 1583 (w), 1493 (w), 748 (s), 741 (s), 697 (vs).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -methyl-o-tolylmethyl)-(S,S)-1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen: Das entsprechende Bromid (100 mg, 0.17 mmol) wird mit Bu^nLi (345 μL , 0.52 mmol) und ClPPh_2 (120 μL , 0.68 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Diethylether erhält man einen orangen Feststoff in 64% Ausbeute (85 mg, 0.11 mmol); mp: 164–166°C; $[\alpha]_{\text{D}} = -402.4$ (c = 0.67, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3054 (w), 3019 (w), 1603 (w), 1586 (w), 1570 (w), 1489 (m), 735 (vs), 698 (vs).

($\alpha\text{R},\alpha\text{R}$)-2,2'-Bis(α -methyl-2-naphthylmethyl)-(S,S)-1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen: Das entsprechende Bromide (300 mg, 0.46 mmol) wird mit Bu^nLi (1.12 mL, 1.68 mmol) und ClPPh_2 (330 μL , 1.84 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Diethylether/Dichloromethan erhält man einen orangen Feststoff in 46% Ausbeute (184 mg, 0.21 mmol); mp: 208–210°C; $[\alpha]_{\text{D}} = -256.3$ (c = 0.54, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3052 (w), 1601 (w), 1584 (w), 822 (s), 741 (s), 689 (s).

9. Synthese der planarchiralen Diphosphinoferrocene ausgehend vom Acetat (I→G)

Das entsprechende Acetat (174 mg, 0.27 mmol) wird in 5 mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Alsdann wird $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2.2 eq, 73 μL , 0.59 mmol) tropfenweise zu der Mischung gegeben. Nach 15 min wird eine 1 M Lsg. aus LiH-BEt_3 in THF (2.2 eq, 0.59 mmol, 0.59 mL) hinzugegeben und die Mischung bei RT für 3 h belassen. Nach normaler Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie erhält man das entsprechende Dibromid in 66% Ausbeute (93 mg, 0.18 mmol) als gelben Feststoff.

(S,S)-2,2'-Dibenzyl-1,1'-dibromferrocen: mp: 61–64°C; $[\alpha]_{\text{D}} = +81.8$ (c = 1.05, CHCl_3); IR (KBr): ν_{max} =3083 (w) 3059

(w), 3025 (w), 1601 (w), 1582 (w), 814 (m), 724 (m) 707 (s), 693 (s).

(S,S)-2,2'-Dibenzyl-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen: Das Dibromid kann analog der oben genannten Vorschrift (J→L) in das Diphosphin überführt werden. Dazu wird das Bromid (135 mg, 0.26 mmol) mit BuⁿLi (510 µL, 0.77 mmol) und ClPPh₂ (185 µL, 1.03 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie erhält man einen gelben Feststoff in 66% Ausbeute (127 mg, 0.17 mmol); mp: 66–68°C; [α]_D = 329.3 (c = 1.60, CHCl₃); IR (KBr): ν_{max}=3028 (m), 3001 (m), 1660 (m), 1601 (s), 1586 (s), 1570 (m), 741 (vs), 696 (vs).

10. Synthese der Diaminodiphosphinferrocene (E→F)

Unter Befolgung der Vorschrift 5 werden die entsprechenden Diamine (2.40 g, 5.3 mmol) mit BuⁿLi (10.6 mL, 15.9 mmol) und ClPPh₂ (3.8 mL, 21.2 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man einen gelben Feststoff in 49% Ausbeute (2.14 g, 2.6 mmol), welcher ein Diastereomer enthält (ee >99%).

(αR,α'R)-2,2'-Bis(α-N,N-dimethylaminophenylmethyl)-(S,S)-1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocen: mp: 245–246°C; [α]_D = 330.30 (c = 1.00, CHCl₃); IR (KBr): ν_{max}=3090 (w), 3064 (w), 3030 (w), 2951 (m), 2856 (w), 2811 (m), 2764 (s), 1450 (s), 1006 (s), 814 (m), 737 (s), 703 (s) cm⁻¹.

11. Allgemeine Herstellvorschrift für die Synthese der Diacetatdiphosphinferrocene (F→M)

Unter Befolgung der Vorschrift 6 werden die entsprechenden Diaminodiphosphinferrocene (1 mmol) in Acetanhydrid (4 mL) gelöst und auf 100°C für 2.5 h erhitzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (0.7 mmHg, 3 h) entfernt. Man erhält in quantitativer Ausbeute einen gelben Feststoff (>95%ig, NMR) welcher ein Diastereomer enthält (ee >99%).

(αR,α'R)-2,2'-Bis(α-Acetoxyphenylmethyl)-(S,S)-1,1'-bi(diphenylphosphino)ferrocen: mp: 184°C (Zersetzung); [α]_D = -169.6 (c = 0.46, CHCl₃).

12. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der Diaminodiphosphinferrocene mit verschiedenen Aminen in CH₃CN/H₂O (M→N)

Die Diacetatdiphosphinferrocen wird in CH₃CN gelöst. Diese Lsg. wird mit 50 Äquivalenten der entsprechenden Amine versetzt und auf 90°C für 12 h erhitzt. Die Reaktionsmischung wird aufgearbeitet und durch Säulenchromatographie gereinigt.

(αR,α'R)-2,2'-Bis(α-Pyrrolidinphenylmethyl)-(S,S)-1,1'-bi(diphenylphosphino)-ferrocen: Das entsprechende Diacetat (0.30 g, 0.35 mmol) wird mit Pyrrolidin (1.46 mL, 17.5 mmol) in 2 mL CH₃CN/0.2 mL Wasser umgesetzt. Man erhält das entsprechende Diamin als orangen Feststoff in 65% Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation aus Diethylether/Hexan: mp: 242°C (Zersetzung); [α]_D = -317.5 (c = 0.53, CHCl₃); IR (KBr): ν_{max}=3067 (w), 3024 (w), 1601 (w), 1585 (w), 737 (s), 698 (s).

(αR,α'R)-2,2'-Bis[α-(N-Methyl-N-cyclohexylamino)-phenylmethyl]-(S,S)-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen: Das entsprechende Diacetat (0.16 g, 0.18 mmol) wird mit N-Methyl-N-cyclohexylamin (1.20 mL, 9.3 mmol) in 2 mL CH₃CN/0.2 mL Wasser umgesetzt. Man erhält das entsprechende Diamin als gelben Feststoff in 87% Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation aus Hexan: mp: 224°C (Zersetzung); [α]_D = -290.2 (c = 0.57, CHCl₃); IR (KBr): ν_{max}=3071 (w), 3053 (w), 3001 (w), 1600 (w), 1584 (w), 741 (s), 701 (s).

13. Hydrierung der (Z)-Methyl-β-(2-naphthyl)-α-acetamidoacrylate

In einem trockenen 50 mL Schlenkgefäß werden unter Argon [Rh(nbd)₂]BF₄-Komplex (3.7 mg, 0.01 mol) plaziert, und der entsprechende Ligand (0.01 mol) in 8 mL MeOH (HPLC-Reinheit o. technischer Qualität) gelöst addiert. Binnen 15 bis 30 min hat sich das Diphosphin gelöst. Eine Lsg. aus 2 mL MeOH und (Z)-Methyl-β-(2-naphthyl)-α-acetamidoacrylat (0.269 g, 1 mmol) wird hinzugegeben und anschließend ein Ballon mit H₂ gefüllt (ca 1.0 bar) an das System angeschlossen. Nach Spülen des Systems mit H₂ wird der H₂-Ballon nach Rühren für weitere 10 min entfernt und das MeOH im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält das gewünschte Produkt in quantitativer Ausbeute.

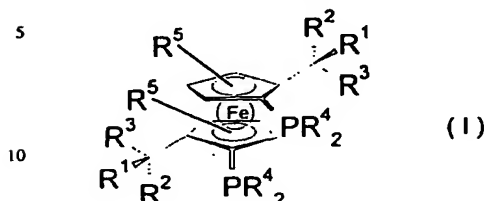
(R)-Methyl-3-(2-naphthyl)-2-acylamidopropanoat: Öl; [α]_D = -104.3 (c = 0.92, CHCl₃; ee = 99.4%) [Lit: +97.8 (c = 1, CHCl₃)]; Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein (J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 10125–10138).

14. Hydrierung von (Z)-β-(2-Naphthyl)-α-acetamidoacrylsäure (übliches Verfahren)

Man verfährt wie für die entsprechenden Ester beschrieben. Die entsprechende Säure (0.255 g, 1 mmol) wird 10 min hydriert. Anschließend wird das MeOH im Vakuum entfernt und 5 mL trockener Ether sowie 5 mL trockenes MeOH zum Rückstand addiert. Dann werden 2 Äquivalente von Me₃SiCHN₂ (c = 2 M; 1.0 mL, 2.0 mmol) tropfenweise zur Reaktionsmischung gegeben. Nach 1 h wird das Lsgm. im Vakuum entfernt und der Rückstand wird wie im oben beschriebenen Fall behandelt und analysiert.

(R)-Methyl-3-(2-naphthyl)-2-acylamidopropanoate: Öl; [α]_D = -104.3 (c = 0.92, CHCl₃; ee = 98.2%) [Lit: +97.8 (c = 1, CHCl₃)]; Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein (J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 10125–10138).

1. Verwendung der enantiomerenangereicherten Liganden der allgemeinen Formel I sowie deren Salze



15 worin

R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander bedeuten H, NR^6R^7 , SR^6 , (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) -Acyloxy, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen sowie einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können,

(C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann, wie 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 2-, 3-, 4-Morpholinyl,

(C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, (C_6-C_{18}) -Aralkyl, wie Benzyl oder 1,1-, 1,2-Phenethyl, (C_5-C_{18}) -Heteroaryl, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl,

(C_6-C_{18}) -Heteroaralkyl, wie Furfuryl, Pyrrolylmethyl, Pyridylmethyl, 1-, 2-Furylethyl, 1-, 2-Pyrrolylethyl, 1-, 2-Pyridylethyl,

wobei die Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, oder R^1 und R^2 sind über einen (C_3-C_7) -Carbocyclus, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,

R^4 bedeutet (C_1-C_8) -Alkyl, (C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl, 2,2'-Biphenyl oder Anthryl, 1-Pyrrolyl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,

R^5 H oder einen Rest B-X-Z bedeutet, wobei B ein Rest der Gruppe CR^8_2 , NR^8 , O, S, SiR^8_2 ist, X ein Spacer wie z. B. 1,4'-Biphenyl, 1-, 2-Ethylen, 1-, 3-Propylen, PEG-(2-10) ist und Z ein über eine funktionelle Gruppe, wie z. B. die O-, NH-, COO-, CONH-, OCONH- oder NHCOO-Funktion, an ein Polymer gebundener Rest ist,

oder die Reste R der beiden Cyclopentadienylringe sind über eine α, ω -(C_2-C_4)-Alkylenbrücke miteinander verbunden,

R^6, R^7 unabhängig voneinander bedeuten H, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, (C_1-C_8) -Acyl, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen sowie einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann, wie 1-, 2-, 3-, 4-Piperidyl, wie 1-, 2-, 3-Pyrrolidinyl, 2-, 3-Tetrahydrofuryl, 2-, 3-, 4-Morpholinyl,

(C_6-C_{18}) -Aryl, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, (C_6-C_{18}) -Aralkyl, wie Benzyl oder 1,1-, 1,2-Phenethyl, (C_5-C_{18}) -Heteroaryl, wie 2-, 3-Furyl, 2-, 3-Pyrrolyl, 2-, 3-, 4-Pyridyl,

(C_6-C_{18}) -Heteroaralkyl, wie Furfuryl, Pyrrolylmethyl, Pyridylmethyl, 1-, 2-Furylethyl, 1-, 2-Pyrrolylethyl, 1-, 2-Pyridylethyl,

wobei die Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroaralkylreste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, oder R^6 und R^7 sind über einen (C_3-C_7) -Carbocyclus, welcher einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Acyl, (C_1-C_8) -Alkoxy, (C_2-C_8) -Alkoxyalkyl, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein können, mit Halogenen, mit N-, O-, P-, S-atomhaltigen Resten substituiert sein und/oder im Ring Heteroatome wie N, O, P, S enthalten kann,

R^8 bedeutet H, (C_1-C_8) -Alkyl zur homogenen katalytischen enantioselektiven Hydrierung von $C=C$ - bzw. $C=N$ -

Doppelbindungen.

2. Verwendung der Liganden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 , R^2 unabhängig voneinander bedeuten H, $N(C_1-C_8)\text{-Alkyl}_2$, $NH(C_1-C_8)\text{-Acyl}$, $N(C_1-C_8)\text{-Acyl}_2$, $O(C_1-C_8)\text{-Acyl}$, $(C_1-C_8)\text{-Alkyl}$, $(C_1-C_8)\text{-Alkoxy}$, $(C_2-C_8)\text{-Alkoxyalkyl}$, welche gegebenenfalls linear oder verzweigt vorliegen, $(C_3-C_7)\text{-Cycloalkyl}$ $(C_6-C_{18})\text{-Aryl}$, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl,

R^3 bedeutet $(C_3-C_7)\text{-Cycloalkyl}$, $(C_6-C_{18})\text{-Aryl}$, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten $(C_1-C_8)\text{-Alkyl}$, mit Halogenen substituiert sein können,

R^4 bedeutet $(C_1-C_8)\text{-Alkyl}$, $(C_3-C_7)\text{-Cycloalkyl}$, $(C_6-C_{18})\text{-Aryl}$, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten $(C_1-C_8)\text{-Alkyl}$, mit Halogenen substituiert sein können,

R^5 bedeutet H.

3. Verwendung der Liganden nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

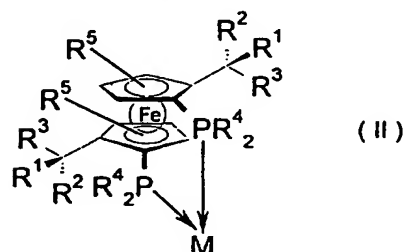
R^1 , R^2 unabhängig voneinander bedeuten H, $O(C_1-C_8)\text{-Acyl}$, $N(C_1-C_8)\text{-Alkyl}_2$, $(C_1-C_8)\text{-Alkyl}$,

R^3 bedeutet $(C_6-C_{18})\text{-Aryl}$, wie Phenyl, 1-, 2-Naphthyl oder Anthryl, wobei die eben genannten Reste gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit linear oder verzweigten $(C_1-C_8)\text{-Alkyl}$, mit Halogenen substituiert sein können,

R^4 bedeutet Phenyl,

R^5 bedeutet H.

4. Verwendung der enantiomerenangereicherten Komplexe der allgemeinen Formel II und deren Salze



worin R^1 bis R^8 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung innehaben und M ein Metallatom oder -ion der Nebengruppe 8, wie z. B. Co, Ni, Rh, Ru, Ir, Pd, Re oder Pt ist, zur homogenen katalytischen enantioselektiven Hydrierung von C=C- bzw. C-N-Doppelbindungen.

5. Verwendung der Komplexe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 bis R^5 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

6. Verwendung der Komplexe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 bis R^5 die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung besitzen.

- Leerseite -